Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

# Ueber die Einwirkung von Cuminol auf α-Picolin.

## Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

**philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau**

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

**Mittwoch, den 31. Juli 1901, Vormittags 11½ Uhr**

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

**Paul Backe**

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Martin Heidrich**
Herr cand. phil. **Hans Kochan**
Assistent am physikalischen Institut der Universität Breslau.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1901

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im Sommer-Semester 1900 und im Winter-Semester 1900/1901 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

**Professor Dr. A. Ladenburg**

für die Anregung und freundliche Unterstützung bei Ausführung meiner Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdocenten

**Dr. M. Scholtz**

sage ich für die freundlichen Ratschläge meinen besten Dank.

Eine der wichtigsten Körperklassen auf dem Gebiete des synthetischen Arbeitens in der organischen Chemie bilden die Aldehyde; sie haben stets eine bedeutende Rolle gespielt, da sie äusserst reaktionsfähige Körper sind und sich ganz besonders zur Synthese ringartig geschlossener Kohlenstoffverbindungen eignen.

Ausser ihrer leichten Oxydierbarkeit sowie Reduzierbarkeit ist für die Aldehyde charakteristisch ihre Additionsfähigkeit. Von den verschiedenen Additionsreaktionen möge die Vereinigung der Aldehyde mit Ammoniak besonders hervorgehoben werden, da diese Reaktion für die Synthese stickstoffhaltiger Kohlenstoffringe von höchster Wichtigkeit ist, insofern als auch, substituierte Ammoniake mit Leichtigkeit angelagert werden.

Eine Reihe glänzender Synthesen hat jedoch vor allem die Eigenschaft der Aldehyde sich zu kondensieren gezeitigt.

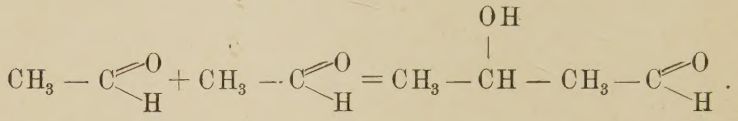
Unter Kondensation versteht man im allgemeinen nach Ladenburg[1]) eine Reaktion „bei welcher zwei oder mehrere gleiche oder chemisch ähnliche Moleküle zuweilen unter Austritt einfacherer Moleküle, wie Wasserstoff, Wasser, Ammoniak, etc. sich zu einem neuen Molekül vereinigen".

Bei der Kondensation von Aldehyden unterscheidet man nun zwei Arten von Reaktionen: Aldolkondensation und Aldehydkondensation.

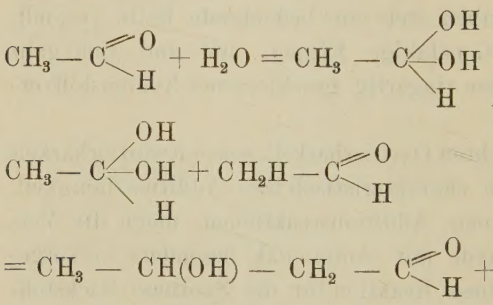
---

[1]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie III. 48.

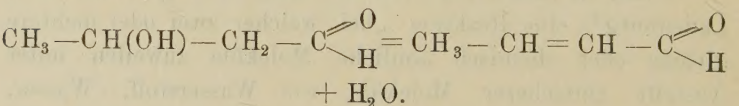
Durch Behandlung von Acetaldehyd mit wässriger Salzsäure erhielt Wurtz [1]) einen Körper von der Zusammensetzung: $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CHO$, den er „Aldol“ nannte:



Diese Aldolkondensation erklärt sich leicht durch die Annahme einer Hydratbildung des Aldehyds und nachheriger Abspaltung eines der beiden gebildeten Hydroxyle mit einem Wasserstoffatom eines zweiten Aldehydmoleküls:



Doch nur unter gewissen Bedingungen, wie sie Wurtz [2]) angiebt, erhält man Aldol. Gewöhnlich geht die Reaktion weiter, und es bilden sich unter Wasserabspaltung ungesättigte Aldehyde; so zeigt das Aldol grosse Neigung, sich in Crotonaldehyd und Wasser zu spalten:



Es ist dies die sogenannte „Aldehydkondensation“. Das Sauerstoffatom des einen Aldehydmoleküls tritt mit zwei Wasserstofftatomen des zweiten Aldehydmoleküls aus, unter

---

[1]) Jahresber. 1872, 448. Ber. 5, 326, 434, 533, 729. Ber. 6, 676.
[2]) Ber. 14, 2059.

Bildung eines Moleküls Wasser und einer ungesättigten Verbindung. Tritt die Wasserabspaltung schon unter den Reaktionsbedingungen ein, was häufig der Fall ist, zumal wenn man wasserentziehende Mittel, wie Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Chlorwasserstoff, Natriumacetat, anwendet, so erscheint diese Aldehydkondensation als eine selbständige Reaktion, ist aber nichtsdestoweniger nur die zweite Phase der Aldolkondensation.

Auf beide Weisen können nun Aldehyde einwirken auf: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Phenole etc., sowie auf Säuren und Basen. Es ist damit die Möglichkeit gegeben, mittelst obiger Reaktionen mannigfache Körper zu erzeugen.

So beruhen einige der wichtigsten Synthesen auf dieser Eigenschaft der Aldehyde. Es seien hier kurz erwähnt: Die Pyridinsynthese von Hantzsch[1]), die Chinolin-Synthese nach Graebe-Skraup[2]), die Chinaldin-Synthese von Doebner und v. Miller[3]).

Der erste, welcher Kondensationsprodukte aus Aldehyden darstellte, war Chiozza[4]); er gewann aus Acetaldehyd und Benzaldehyd den Zimmtaldehyd.

Im folgenden will ich mich darauf beschränken, nur die mit Chinolin- und Pyridinbasen ausgeführten Kondensationen einigermassen vollständig aufzuzählen.

Von diesen Basen sind nur solche reaktionsfähig, welche eine Alkylgruppe in Orthostellung zum Stickstoff des Pyridinkerns besitzen; ein Wasserstoffatom dieser Alkylgruppe lagert sich an den Aldehydwasserstoff an, und es tritt eventuell Wasserabspaltung ein.

Dass es nicht Wasserstoffatome des Kerns sind, welche zur Bildung von $H_2O$ dienen, sondern dass nur alkylierte Homologe durch die Wasserstoffatome ihrer Seitenketten zu

---

[1]) Annalen 215. 1.
[2]) Ber. 14. 1002.
[3]) Ber. 16. 2464.
[4]) Annalen 97. 350.

solchen Umsetzungen befähigt sind, zeigen am besten die Angaben von Jacobsen und Reimer[1]) und von Traub[2]), welche Phtalsäureanhydrid auf Chinolin einwirken liessen und dadurch das Chinophtalon erhielten. Es erwies sich später, dass der erhaltene Farbstoff seine Entstehung nicht dem Chinolin, sondern dem letzterem beigemengten Chinaldin verdankte[3]), und dass die Anlagerung in der Seitenkette stattfand:

$$C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}O + CH_3 - C_9H_6N =$$

$$C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}CH - C_9H_6N + H_2O.$$

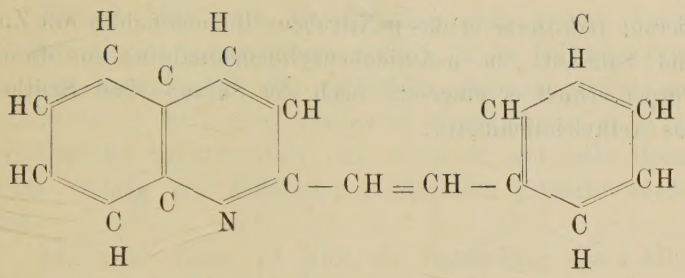
Analog der Bildung von Chinophtalon erhielten Jakobsen und Reimer[4]) aus Benzaldehyd und Chinaldin das Benzyliden-Chinaldin:

$$C_9H_6N \cdot CH_3 + C_6H_5 \cdot COH = C_9H_6N \cdot CH = CH \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Zu demselben Körper gelangten Wallach und Wuesten[5]), indem sie das Reaktionsprodukt aus Anilin, Nitrobenzol, Milchsäure und Schwefelsäure mit Benzaldehyd kondensierten; auch zeigten sie, dass das Benzylidenchinaldin leicht zwei Atome Brom addiert[6]), woraus sich die Annahme einer doppelten Bindung zwischen den beiden, den Chinolin- mit dem Benzol-Kern verbindenden Kohlenstoffatomen erklärt. Dementsprechend musste dem Benzylidenchinaldin folgende Konstitutionsformel zukommen:

---

[1]) Ber. 16. 513, 2607.
[2]) Ber. 16. 297, 878.
[3]) Ber. 16. 1082.
[4]) Ber. 16. 1086, 2606.
[5]) Ber. 16. 2008.
[6]) Ber. 16. 2009.



Auch Kondensationsprodukte von Chinaldin mit anderen Aldehyden sind alsdann dargestellt worden, sowohl aldolartige als auch ungesättigte Verbindungen.

So erhielt Brunner[1]) durch Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Chinaldin eine Base, welche ohne Wasseraustritt, also nach Art der Aldolkondensation, entstanden war.

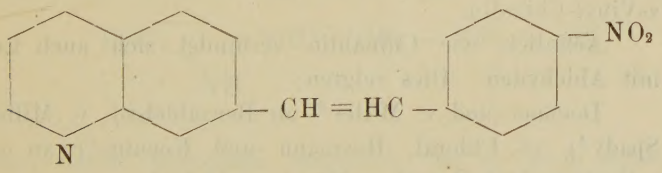
Eisele[2]) liess Paraldehyd auf Chinaldin einwirken, wodurch das α-Allylchinolin entstand:

$$C_9H_6N \cdot CH_3 + CH_3 \cdot COH = C_9H_6N \cdot CH = CH \cdot CH_3 + H_2O,$$

neben einer aldolartigen Verbindung:

$$C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3.$$

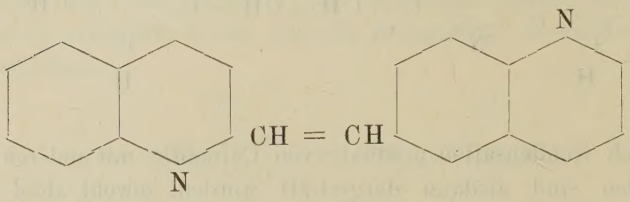
Bulach[3]) erhielt durch Einwirkung von p-Nitrobenzolaldehyd auf Chinaldin das p-Nitrobenzylidenchinaldin:



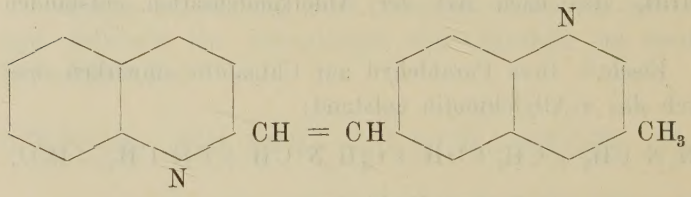
indem er dem zuerst entstandenen Zwischenprodukt vermittelst Essigsäureanhydrid ein Molekül Wasser entzog;

[1]) Ber. 20, 2041.
[2]) Ber. 20. 2043.
[3]) Ber. 20. 2046; 22, 285.

hierauf reduzierte er das p-Nitrobenzylidenchinaldin mit Zinn und Salzsäure zu p-Amidobenzylidenchinaldin; aus diesem Körper erhielt er einerseits nach der Skraup'schen Synthese das Aethylendichinolin:




andererseits nach der Doebner-v. Miller'schen Methode das Aethylenchinolinchinaldin:




Srpek[1]) liess Furfurol auf Chinaldin einwirken, erhielt aber nur eine ungesättigte Verbindung.

Methner[2]) behandelte Chinaldin mit Formaldehyd und Wasser; er erhielt so das Chinaldyl-Alkin und daraus das α-Vinyl-Chinolin.

Aehnlich wie Chinaldin verbindet sich auch Lepidin mit Aldehyden. Dies zeigten:

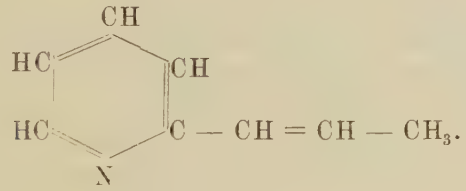
Doebner und v. Miller[3]) an Benzaldehyd, v. Miller und Spady[4]) an Chloral, Heymann und Koenigs[5]) an o- und p-Oxybenzaldehyd und m-Nitrobenzaldehyd:

---

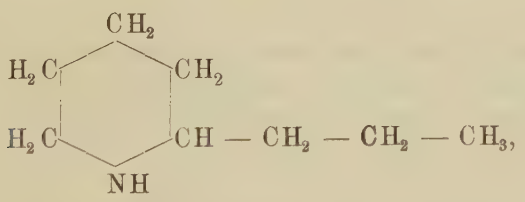
[1]) Ber. 20. 2044.
[2]) Ber. 27. 2689. Inaug.-Diss. Breslau 1895.
[3]) Ber. 18. 1646.
[4]) Ber. 18. 3405.
[5]) Ber. 21. 1425.

Ebenso sind mit Pyridinbasen eine grosse Anzahl Kondensationen vorgenommen worden; ist es bei den Chinolinbasen vornehmlich das Chinaldin gewesen, welches mit verschiedenen Aldehyden kondensirt wurde, so ist es in der Pyridinreihe hauptsächlich das α-Picolin und seine Homologen, welche mit Aldehyden in Reaktion gebracht worden sind.

In erster Linie ist hier die Darstellung des α-Allylpyridins zu erwähnen, welches Ladenburg [1]) durch Erhitzen von α-Picolin mit Paraldehyd auf 250° erhielt, und welchem folgende Konstitutionsformel zukommt:



Dieses α-Allyl-Pyridin lieferte bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das α-Propylpiperidin oder inaktives Coniin:



welches, durch Weinsäure gespalten, das d-Coniin ergab. Dieses ist der erste Fall einer vollständigen Synthese eines Alkaloids.

Hieran schliessen sich zahlreiche Arbeiten von Ladenburg's Schülern, sowohl zur Darstellung ungesättigter Basen.

---

[1]) Ber. 19. 439, 2578.

als auch aldolartiger Kondensationsprodukte. Für letztere wurde durch Ladenburg die Bezeichnung „Alkin“ eingeführt.

So erhielt Ladenburg[1]) aus α-Picolin und Formaldehyd das α-Picolylalkin:

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH).$$

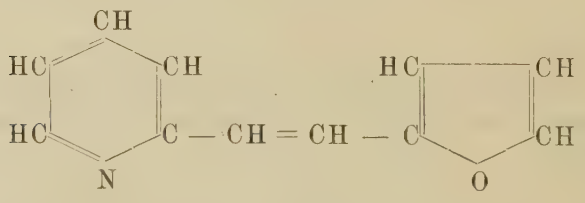
und aus α-Picolin und Acetaldehyd das α-Picolylmethylalkin:

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3.$$

Durch Wasserabspaltung gehen diese Basen in Vinyl- bzw. Allyl-Pyridin über:

$$C_5H_4N \cdot CH = CH_2 \text{ und } C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot CH_3.$$

Während Merck[2]) durch Erhitzen gleicher Mengen von Furfurol und α-Picolin unter Zugabe von etwas Chlorzink auf 160—170° Furfuraethenpyridin:



erhielt, gelang es Klein[3]) aus denselben beiden Komponenten, jedoch ohne Chlorzink, dagegen unter Zusatz von Wasser, das Picolyl-Furyl-Alkin zu erhalten:

$$C_5H_4N - CH_2 - CH(OH) - C_4H_3O.$$

Baurath[4]) kondensierte α-Picolin mit Benzaldehyd durch Erhitzen auf 220—225° unter Zusatz von Chlorzink und erhielt das α-Styrylpyridin, welches er α-Stilbazol nannte, ein Körper von folgender Konstitution:

---

[1]) Ber. 22. 2583.
[2]) Ber. 21. 2709.
[3]) Ber. 23. 2693. Inaug.-Diss. Breslau 1890.
[4]) Ber. 21. 818. Inaug.-Diss. Kiel 1888.

$$C_5H_4N - CH = CH - C_6H_5.$$

Durch die Reduktion mit Natrium und Alkohol gelangte er zu dem α-Stilbazolin.

Während Butter[1]) vergebens versucht hatte, das Aldol dieser Baurath'schen Base darzustellen, gelang dies im vorigen Jahre Roth[2]), indem er Benzaldehyd und α-Picolin unter Zusatz von Wasser bei nur 135° erhitzte. Er erhielt so das α-Picolyl-Alkin:

$$C_5H_4N - CH_2 - CH(OH) - C_6H_5$$

Aus diesen Ausführungen lässt sich ersehen, dass bei der Einwirkung von Aldehyden auf methylierte Pyridine zunächst eine einfache Aneinanderlagerung der beiden Körper stattfindet unter Bildung eines aldolartigen Zwischenproduktes, welches dann bei weiterer Einwirkung von Kondensationsmitteln oder auch von selbst, bei höherer Temperatur Wasser abspaltet und in eine ungesättigte Base übergeht. Diese Annahme wird auch durch meine Arbeit bestätigt.

Von weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete sind noch folgende zu erwähnen.

Bunzel[3]) liess Zimmtaldehyd auf α-Picolin einwirken und erhielt das α-Phenyl-Pyridylbutin:

$$C_5H_4N \cdot CH = CH - CH = CH \cdot C_6H_5.$$

Bachér[4]) beschreibt das Methylstilbazol, welches durch Kondensation von α-γ-Lutidin und Benzaldehyd entsteht:

$$CH_3 \cdot C_5H_3N - CH = CH - C_6H_5.$$

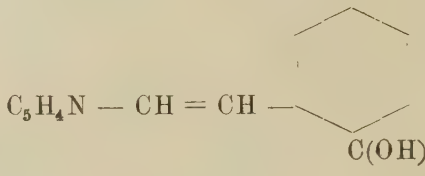
Plath[5]) erhielt aus Aldehydkollidin das β'-Äthyl-α-Stilbazol:

$$C_2H_5 \cdot C_5H_3N - CH = CH \cdot C_6H_5$$

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1891.
[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1900.
[3]) Inaug.-Diss. Breslau 1891.
[4]) Ber. 21. 3072.
[5]) Ber 21. 3086.

Schuftan[1]) kondensierte α-Picolin mit m-Nitrobenzaldehyd und mit Anisaldehyd und erhielt das Meta-Nitro-α-Stilbazol bezw. das Anisilidenpyridylalkin.

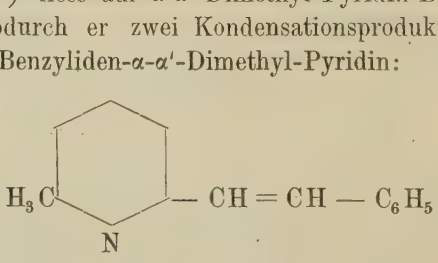
Butter[2]) liess Salicylaldehyd auf α-Picolin einwirken und gelangte zum Oxy-α-Stilbazol:



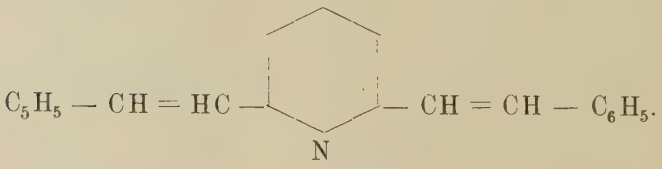
einer ungesättigten Verbindung, trotzdem er unter Zusatz von Wasser auf nur 140° erhitzte, sodass man meinen sollte, er müsste den Aldolkörper erhalten. Ein Versuch meinerseits, durch Erhitzen auf 120° das entsprechende Alkin darzustellen, schlug fehl, da ich auch auf diese Weise den Butter'schen Körper erhielt.

Schuster[3]) liess auf α-α'-Dimethyl-Pyridin Benzaldehyd einwirken, wodurch er zwei Kondensationsprodukte erhielt:

1) Das Benzyliden-α-α'-Dimethyl-Pyridin:



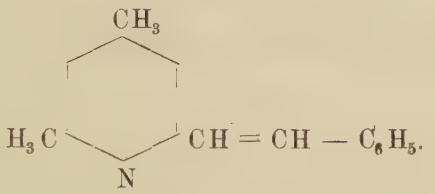
2) Das Dibenzyliden-α-α'-Dimethyl-Pyridin.



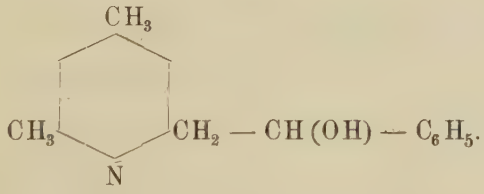
[1]) Ber. 23. 2716. Inaug.-Diss. Breslau 1890.
[2]) Ber. 23. 2697. Inaug.-Diss. Breslau 1891.
[3]) Ber. 25. 2398. Inaug.-Diss. Breslau 1892.

Hieraus lässt sich ersehen, dass unter Umständen auch zwei Alkylgruppen, die sich in α- und α'-Stellung befinden, zu gleicher Kondensation befähigt sind.

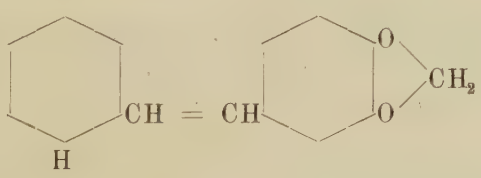
Dagegen konnte Dubke[1]), welcher s-Trimethyl-Pyridin mit Benzaldehyd kondensierte nur einmaligen Eintritt von „Benzyliden" beobachten. Doch erhielt er, trotzdem er mit Chlorzink arbeitete, neben der ungesättigten Verbindung, dem α'-γ-Dimethyl-α-Stilbazol:



in geringer Menge auch ein Alkin, das α'γ-Dimethylpyridyl-α'-Methylin-Phenyl-Alkin:



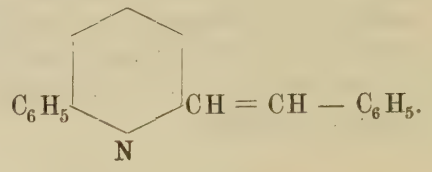
Thiemich[2]) erhielt durch Einwirkung von Piperonal auf α-Picolin unter dem Einfluss von Chlorzink eine ungesättigte Base, das Piperonyl-α-Picolin.



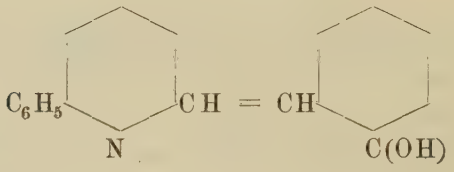
[1]) Ber. 27. 79. Inaug.-Diss. Breslau 1893.

[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1897.

Durch Kondensation von α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit Benzaldehyd einerseits und Salicylaldehyd andererseits erhielt Dehnel[1]) das α'-Phenyl-α-Stilbazol:




und das α'-Phenyl-α-o-Oxystilbazol:




Ohne Wasserabspaltung erhielt noch Matzdorff[2]) aus Propionaldehyd und α-Picolin das Picolyl-Aethyl-Alkin

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5,$$

und daraus durch Wasserabspaltung das Crotylpyridin:

$$C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot C_2H_5.$$

Adam[3]) stellte aus Formaldehyd und α-Aethyl-Pyridin das Lutidyl-Alkin dar.

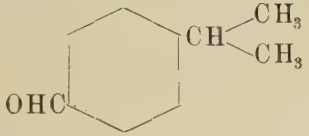
Schliesslich gelangte noch Roth[4]) durch Kondensation von Ortho-Nitro-Benzaldehyd und α-Picolin zu dem o-Nitro-Phenyl-α-Picolyl-Alkin.

Hier schliesse ich meiner Arbeit an, einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Kondensationsprodukte von Pyridinbasen und Aldehyden.

---

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.
[2]) Ber. 23. 2709.
[3]) Ber. 24. 1678. Inaug.-Diss. Breslau 1891.
[4]) Inaug.-Diss. Breslau 1900.

Durch Einwirkung von Cuminol




auf α-Picolin erhielt ich sowohl ein Alkin als auch eine ungesättigte Base, deren Benennung ich analog den im vorhergehenden erwähnten Körpern wählte.

## Experimenteller Teil.

### I.

### Ueber p-Isopropyl-Phenyl-α-Picolyl-Alkin.

Zur Darstellung dieses, wie auch des folgenden Körpers, wurde α-Picolin verwendet, welches aus dem käuflichen durch Auffangen der Fraktion zwischen 127—132° erhalten war. Das teils von Kahlbaum, teils von Schimmel u. Co. bezogene Cuminol konnte, da es ziemlich rein war, unfraktionirt benutzt werden.

15 g Cuminol, 10 g Picolin und 4 g Wasser wurden im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf circa 140° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck; der Inhalt derselben war leichtflüssig und rotgelb gefärbt. Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und das unverbrauchte Cuminol durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Alsdann wurde es mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht; dabei schied sich nach kurzer Zeit, zumal bei öfterem Rühren in der Kälte, ein grünlich weisser, fester Körper ab. Dieser wurde abgesaugt und vom anhaftenden Picolin durch häufiges Waschen mit Wasser befreit. Die so erhaltene Rohbase wurde behufs weiterer Reinigung in heissem Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung nach dem Filtriren mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Trübung eingedampft. Beim Erkalten schied sich die Base in weissen Blättchen aus, zugleich mit ihr aber auch ein rötliches Oel, von welchem die Base durch Abgiessen und wiederholtem Umkrystallisieren getrennt werden konnte.

Auf diese Weise wurde die Base in schönen weissen, atlasglänzenden Blättchen erhalten, welche nach dem Trocknen im Exsikkator den Schmelzpunkt 80° zeigten.

Die Analyse der Base ergab folgende Zahlen:

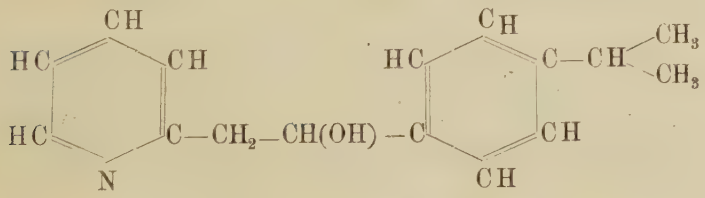
0,1461 g Substanz gaben 0,1063 g $H_2O$
und 0,4264 g $CO_2$
0,1265 g Substanz lieferten bei 754 mm Barometerstand und 16° 6,5 ccm N.

| Berechnet für: $C_{16}H_{19}NO$. | Gefunden: |
|---|---|
| % C 79,67 | 79,59 |
| % H 7,88 | 8,07 |
| % N 5,81 | 5,97 |

Die Bildung des p-Isopropyl-Phenyl-α-Picolyl-Alkins geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_5H_4N \cdot CH_3 + C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot COH =$$
$$C_5H_4N - CH_2 - CH(OH) - C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot$$

Die Struktur der neuen Base wäre demnach die folgende:



Die Base ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, desgl. in Aceton und Benzol.

Da die bei der angegebenen Darstellungsweise erzielten Ausbeuten recht viel zu wünschen übrig liessen, so wurde versucht, durch kleine Modifikationen den Ertrag der Base zu erhöhen. So wurde bei höherer Temperatur erhitzt, doch wurde hierdurch nur die Bildung von Schmieren begünstigt.

Auch ein längeres Erhitzen zeigte keine Besserung. Ebenso boten Veränderungen in den Mengenverhältnissen der angewendeten Stoffe keine nennenswerten Vorteile.

---

## Salze des p-Isopropyl-Phenyl-α-Picolyl-Alkins.

### Das Platindoppelsalz.

$(C_5H_4N \cdot CH_2 \,.\, CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot$

Dieses Salz wurde erhalten, indem die salzsaure Lösung der reinen Base mit 10 %iger Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzt wurde; beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich das Salz als gelber, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Alkohol und Aether schon analysenrein ist und den Schmelzpunkt 201° hat.

0,1450 g Substanz gaben 0,0320 g Platin.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{16}H_{19}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ | |
| % Pt 21,85 | 22,07. |

### Das Golddoppelsalz.

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O.$

Beim Eintragen einer 10%igen Goldchloridsösung in die kalte salzsaure Lösung der Base fällt das Golddoppelsalz in rotgelben Krystallen aus, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsikkator den Schmp. 107—108° zeigten.

0,3001 g Substanz gaben 0,0989 g Au
0,2349 g Substanz gaben 0,2796 g $CO_2$
und 0,0831 g $H_2O$.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{19}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O.$ | |
| % Au 32,92 | 32,96 |
| % C 32,05 | 32,46 |
| % H 3,67 | 3,93 |

Das Pikrat.

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH.$

Dieses Salz entsteht beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure; es scheidet sich als ein grüngelbes Krystallpulver ab, welches nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmp. 135° hatte.

0,1541 g Substanz gaben bei 760 mm und 16° 15,2 ccm. N.

| Berechnet für: $C_{16}H_{19}NO \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3OH$ | Gefunden: |
|---|---|
| % N 11,91 | 11,56 |

Ein Ferrocyandoppelsalz der Base fällt beim Versetzen der schwach salzsauren Lösung der Base mit Ferrocyankalium sofort als ein gelblichgrüner Niederschlag aus. Das Salz schwärzt sich bei circa 160° unter Zersetzung ohne zu schmelzen. Eine Eisenbestimmung gab keine irgendwie stimmenden Resultate; nach der Formel $(C_{16}H_{19}NO)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$ berechnet, müsste das Salz 4,75 % Fe enthalten. Gefunden wurden jedoch 11,06 und 11,23 % Fe.

## II.

### Ueber Isopropyl-α-Stilbazol.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden ebenfalls molekulare Mengen von Picolin und Cuminol in Röhren eingeschmolzen und auf verschiedene Temperaturen, verschieden lange Zeit, teils mit, teils ohne Chlorzink erhitzt. Da die Zugabe von Chlorzink die Bildung von Schmieren nur begünstigte und ohne Chlorzink bei entsprechend höherer Temperatur dieselbe Reaktion vor sich zu gehen schien, so wurde, nachdem so die günstigsten Bedingungen ermittelt waren, folgender Weg zur Darstellung der Base eingeschlagen.

15 g Cuminol und 10 g Picolin wurden circa 8—10 Stunden lang auf 240—250° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Der Röhreninhalt war nach dem Erhitzen dunkelrot bis schwarz gefärbt; das abgespaltene Wasser haftete in Gestalt von Tropfen an den Wandungen des oberen Teils der Röhre. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich nur ein geringer Druck. Das Reaktionsprodukt wurde ebenso wie beim Alkin mit Salzsäure (1:1) behandelt und das nicht in Reaktion getretene Cuminol durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Dann wurde es mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein rotbraunes Oel abschied. Nachdem durch Wasserdampfdestillation das Picolin entfernt war, wurde die Base mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein rotes Oel, welches nach einiger Zeit, zumal beim Rühren in der Kälte,

zu syrupartiger bis zähfester Konsistenz erstarrte. Durch Abpressen auf dem Thonteller wurde die Base völlig fest und hatte nach dem Umkrystallisieren aus Aether den Smp. 46—48°.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung des so erhaltenen Körpers hatte folgendes Resultat:

0,2395 g Substanz gaben 0,7467 g $CO_2$
und 0,1667 g $H_2O$.

| Berechnet für: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{17}N$: | | |
| %C | 86,10 | 85,03 |
| %H | 7,62 | 7,73 |

Auf Grund dieser Zahlen konnte ich zwar mit ziemlicher Sicherheit auf das Vorhandensein des gesuchten Körpers schliessen, hatte aber auch zugleich die Gewissheit, dass ich noch keinen reinen Körper in Händen hatte.

Da ich nun die Wahrnehmung gemacht hatte, dass die Base mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wenn auch nur schwer, so versuchte ich auf diesem Wege die Base zu reinigen. Dabei geht die Base teils in grösseren Oeltropfen teils in Form feiner, im Destillate milchig verteilter Tröpfchen über und scheidet sich beim Erkalten in weissen, blättrigen Krystallen aus. Da die Ausbeute selbst nach stundenlangem Destillieren sehr gering war, so wurde derselbe Prozess mit überhitztem Wasserdampf fortgesetzt, wodurch aber auch nicht viel bessere Ausbeuten erzielt wurden. Aus den Wasserdampfdestillaten wurde die Base mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein hellgelbes Oel, welches nach kurzer Zeit, besonders beim Rühren, zu einer weissen Krystallmasse erstarrte; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aether war die Base analysenrein und hatte den konstanten Schmelzpunkt 47°.

Eine Analyse des so erhaltenen Körpers gab folgende Resultate:

0,1554 g Substanz gaben 0,4895 g $CO_2$
und 0,1087 g $H_2O$

0,1807 g Substanz gaben bei 749 mm Barometerstand und 16° 10,1 ccm. N.

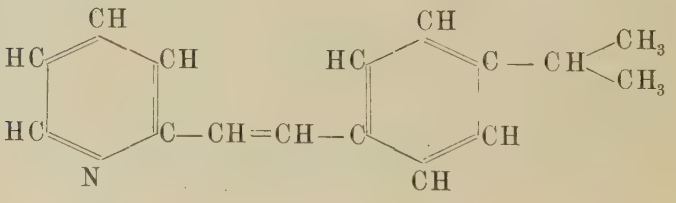
| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{17}N$. | |
| % C 86,10 | 85,91 |
| % H 7,92 | 7,77 |
| % C 6,27 | 6,46 |

Ein anderer Weg zur Reinigung der Base führte über der Quecksilbersalz, welches, wie ich im folgenden noch ausführlich berichten werde, aus der Rohbase leicht in guten Krystallen zu erhalten ist. Das Quecksilbersalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das gebildete Quecksilbersulfid abfiltriert und aus der salzsauren Lösung die Base durch kohlensaures Natron gefällt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ebenfalls wieder ein hellgelbes Oel, welches beim Verrühren erstarrte und dann aus Aether umkrystallisiert wurde. Da die auf diese Weise erhaltene Base ebenfalls den Schmelzpunkt 47° zeigte, so war mit Sicherheit die Reinheit des Präparates anzunehmen.

Die Bildung des Isopropyl-α-Stilbazols geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_5H_4N \cdot CH_3 + C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot COH =$$
$$C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 + H_2O.$$

Die Konstitution der neuen Base lässt sich durch folgendes Schema darstellen.



Das Isopropyl-α-Stilbazol ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Säuren, in denen es sich nur beim Erwärmen vollständig löst; dagegen ist es leicht löslich in Aether, Alkohol etc.

## Salze des Isopropyl-α-Stilbazols.

### Das Quecksilbersalz.

$$(C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2 HgCl_2.$$

Zu der heissen salzsauren Lösung der Rohbase wurde eine ebenfalls heisse Sublimatlösung im Ueberschuss hinzugefügt. Dabei fällt sofort das Quecksilbersalz als Oel aus, das beim Erkalten erstarrt. Aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, scheidet es sich in gelblich weissen flockigen Krystallen aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren hatte das Salz den konstanten Schmelzpunkt 143°.

Die Analyse führte auf obige ungewöhnliche Formel: dass auf ein Molekül Quecksilberchlorid zwei Moleküle salzsaurer Base kommen.

0,1996 g Substanz gaben 0,0600 g HgS
0,2138 g Substanz gaben 0,3837 g $CO_2$
und 0,0871 g $H_2O$.

| | Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|---|
| $(C_{16}H_{17}N \cdot HCl)_2 HgCl_2$ | | |
| % Hg | 25,32 | 25,91 |
| % C | 48,61 | 48,94 |
| % H | 4,55 | 4,42 |

### Das Platindoppelsalz.

$$(C_5H_4N - CH = CH - C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2\ aq.$$

Dieses Salz entsteht, wenn man die verdünnte salzsaure Lösung der Base in der Wärme mit einer warmen Lösung von Platinchlorid versetzt; es scheidet sich dabei in

gelben Krystallen aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisiert; er löst sich schwer und nur in geringer Menge. Beim Erkalten krystallisiert nur sehr wenig aus. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether hatte das getrocknete Salz den Schmp. 170°.

I. 0,2297 g Substanz gaben 0,0497 g Pt
II. 0,2623 g Substanz gaben 0,0568 g Pt.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $(C_{16}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2$ aq. | | |
| | I. | II. |
| % Pt 21,85 | 21.64 | 21,66 |

Eine Wasserbestimmung gab keine stimmenden Resultate, da bei 110—120° noch nicht alles Wasses vertrieben ist, bei höherer Temperatur sich das Salz aber zersetzt.

## Das Pikrat.

$$C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Setzt man zu der alkoholischen Lösung der Base eine alkoholische Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Salz sofort in feinen, gelben Krystallen aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol und getrocknet den Schmp. 189—190° haben.

I. 0,1477 g Substanz gaben bei 757 mm. und 18° 15,5 ccm. N.
II. 0,1775 g Substanz gaben bei 753 mm und 17,5° 18,6 ccm. N.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$ | | |
| | I. | II. |
| % N 12.39 | 12,14 | 12,09. |

## Einwirkung von Brom auf Isopropyl-α-Stilbazol.

Da das Isopropyl-α-Stilbazol eine ungesättigte Verbindung ist, so liess sich die Gewinnung eines Bromadditionsproduktes voraussehen, indem durch die Aufnahme von zwei Atomen Halogen die zwischen dem Pyridin- und Benzolkern vorhandene doppelte Bindung in eine einfache überging:

$$C_5H_4N\cdot C]H = CH.C_6H_4.C_3H_7 + Br_2 =$$
$$C_5H_4N\cdot CHBr - CHBr.C_6H_4\cdot C_3H_7.$$

Der Versuch bestätigte diese Annahme. Zu einer gewogenen in Schwefelkohlenstoff gelösten Menge Base wurde die theoretisch berechnete, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöste Menge Brom aus einer Bürette tropfenweise zugesetzt. Unter Entfärbung des Broms schied sich am Boden des Gefässes ein rötlichgelbes zähflüssiges Oel ab. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine gelbliche feste Masse. Diese wurde in siedendem Alkohol gelöst und filtriert; im Filtrat schied sich alsbald das Dibromid in schneeweissen, glänzenden Blättchen ab, welche nach dem Waschen mit Alkohol und getrocknet den Schmp. 159—160° zeigten.

Da ich bei der Darstellung des Dibromids nicht die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkt hatte, so liess sich erwarten, dass sich keine verschiedenen Substitutionsprodukte gebildet hatten, wie bei der Einwirkung von Brom auf Stilben nach Limprecht und Schwanert[1]), sondern dass ich vielmehr auch, wie Wallach und Wuesten[2]), Baurath[3]) und Butter[4]) angeben, ein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten hatte.

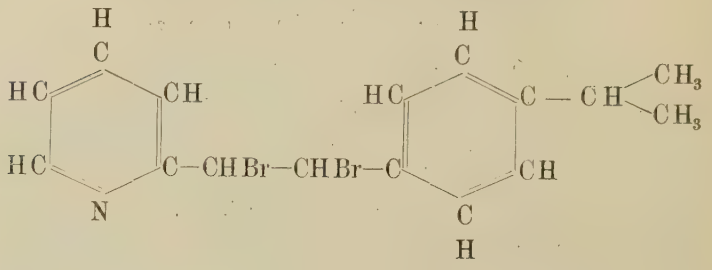
Eine Brombestimmung bewies, dass zwei Atome Brom in der gedachten Weise eingetreten waren.

[1]) Annalen 145, 336.
[2]) Ber. 12, 2009.
[3]) Ber. 21, 820.
[4]) Ber. 23, 269.

0,1357 g Substanz gaben 0,1334 g AgBr

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{17}NBr_2$ | |
| $^0/_0$Br 41,77 | 41,83 |

Dem Isopropyl-α-Stilbazol-Dibromid muss folgende Strukturformel zugeschrieben werden:



## III.

### Reduktion des Isopropyl-α-Stilbazols zu Isopropyl-α-Stilbazolin.

10 g Base wurden der Reduktion nach Ladenburg's Methode unterworfen. Dieselben wurden in circa 250 g absoluten Alkohol gelöst, und die kochend heisse Lösung auf 40 g, d. i. die fünffache theoretische Menge, Natrium gegossen, welches sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befand. Die Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Dampfbade unterstützt, und sobald sie nachzulassen begann, neuer absoluter Alkohol, im ganzen noch 250 g, nachgegossen, bis sämtliches Natrium verbraucht war. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt zur Zerlegung des gebildeten Natriumäthylats mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestilliert. Es blieb auf dem Wasser eine ölige Schicht zurück, die mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit kohlensaurem Kalium wurde der Aether abdestilliert; es hinterblieb ein hellgelbes Oel, welches auf keine Weise fest zu erhalten war. Daher wurde es der Destillation unterworfen, wobei jedoch kein konstanter Siedepunkt beobachtet werden konnte; zwischen 300—305° ging das meiste über. Auch durch Destilliren im Vacuum war keine konstante Siedetemperatur zu erzielen, was wohl hauptsächlich an der geringen Menge der zum Destillieren vorhandenen Substanz liegen mochte. Bei einem Druck von 16 mm. ging die Hauptmenge der Flüssigkeit bei circa 176°

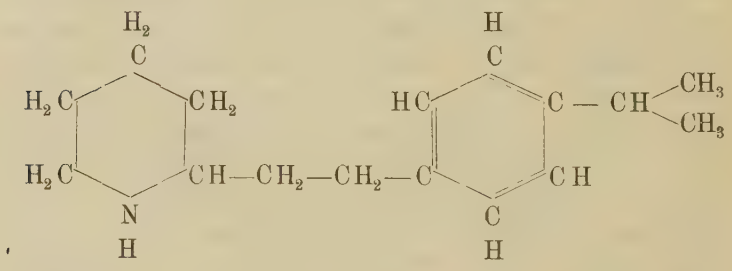
über und bei 10mm. Druck destillirte das meiste bei circa 110° über.

Eine Analyse der so erhaltenen Base ergab folgendes Resultat:

0,1221 g Substanz gaben 0,3725 g $CO_2$
und 0,1230 g $H_2O$
0,1405 g Substanz gaben bei 738mm. und 16°8ccm. N.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{25}N$ | |
| % C 83,11 | 83,20 |
| % H 10,82 | 11,19 |
| % N 6,06 | 6,47 |

Die Analyse beweist, dass 8 Atome H addiert sind, d. h. dass die Ausgangsbase, das Isopropyl-α-Stilbazol, reducirt worden ist zu dem Isopropyl-α-Stilbazolin, einem Körper, welchem folgende Konstitutionsformel zukommen muss:



Die reducirte Base ist dickflüssig und in reinem Zustande farblos; beim Stehen an der Luft färbt sie sich gelblich, auch scheiden sich bei langem Stehen, besonders in der Kälte, weisse Krystallnadeln aus, welche aber sehr leicht zerfliesslich sind. Die Base wirkt bei Gegenwart von Wasser auf Lackmuspapier stark alkalisch.

## Salze des Isopropyl-α-Stilbazolins.

Das salzsaure Salz.

$C_5H_8N - CH_2 - CH_2 - C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot HCl.$

Das salzsaure Salz der reducirten Base wurde durch Ansäuern der Rohbase mit Salzsäure und Eindampfen der Lösung als ein gelbes Oel erhalten, welches nach kurzer Zeit fest wurde.

Ein krystallisiertes, reines salzsaures Salz wurde aber am besten auf folgende Weise erhalten: Die Base wurde in einem Ueberschuss von Aether gelöst und dann nur wenig conc. Salzsäure daruntergeschichtet; bei nicht zu überschüssiger Salzsäure siedelt sich das Chlorhydrat nach einiger Zeit in weissen Nädelchen an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten an, und es ist allmählich der untere Teil der Aetherschicht ganz dicht damit erfüllt, während die Verunreinigungen teils im Aether, teils in der überschüssigen Salzsäure gelöst bleiben.

Das so erhaltene salzsaure Salz ist analysenrein und hat den Schmp. 150°.

0,1215 g Substanz gaben 0,3196 g $CO_2$
und 0,1096 g $H_2O$.
0,1080 g Substanz gaben 0,0578 g AgCl

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{25}N \cdot HCl$ | |
| % C 71,77 | 71,74 |
| % H 9,72 | 10,02 |
| % Cl 13,27 | 13,23 |

Das bromwasserstoffsaure Salz.

$C_5H_8N - CH_2 - CH_2 - C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot HBr.$

Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht bei Zusatz von verdünnter Bromwasserstoffsäure zu der Base. Ebenso wie das salzsaure Salz erhält man es auch aus der ätherischen Lösung der Base durch Versetzen mit Bromwasserstoffsäure.

Das Salz krystallisiert in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 148°.

Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, dagegen so gut wie unlöslich in Aether.

Die Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

I. 0,1151 g Substanz gaben 0,0688 g AgBr
II. 0,1123 g Substanz gaben 0,0671 g AgBr

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{25}N \cdot HBr$ | I. | II. |
| % Br 25,63 | 25,44 | 25,43. |

Das Platindoppelsalz.

$(C_5H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4aq.$

Beim Vermischen verdünnter Lösungen von salzsaurer Base und Platinchlorid entsteht ein hellgelber voluminöser Niederschlag, der sich nicht umkrystallisieren lässt, da er sowohl aus alkoholischer als auch der heissen wässrigen oder salzsauren Lösung sich als Oel abscheidet. Die vorgenommenen Platinbestimmungen stimmten am besten auf ein Salz mit 4 Krystallwasser.

I. 0,1773 g Substanz gaben 0,0362 g Pt
II. 0,1095 g Substanz gaben 0,0223 g Pt.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $(C_{16}H_{25}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4aq$ | I. | II. |
| % Pt 20,64 | 20,42 | 20,37 |

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 85°. Versuche, das Krystallwasser zu bestimmen, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit des Salzes.

# Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Paul Backe, am 8. März 1878 zu Ida-Marienhütte Kr. Striegau, als Sohn des jetzigen Fabrikdirektors Johannes Backe und seiner Ehefrau Anna, geb. Maertens. Ich besuchte das Realgymnasium zu Landeshut i/Schl., welches ich Ostern 1897 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Seitdem studierte ich Naturwissenschaften, namentlich Chemie an der Universität Breslau, mit Ausnahme des Sommer-Semesters 1899, während dessen ich an der Universität Marburg immatrikuliert war. Am 31. Oktober 1899 bestand ich das Verbandsexamen und am 19. Juli 1901 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Institute, Uebungen und Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, Ahrens, Bauer, Bose, Ebbinghaus, Freudenthal, Heydweiller, Hintze, Küster, Ladenburg, Meyer, Milch, Pax, Schenck, Scholtz, Zincke.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

# Thesen.

I.

Die Ketonformel des Natriumacetessigesters entspricht am besten den bekannten Thatsachen.

II.

In den Mineralien der Sodalithgruppe sind Chlor und Schwefelsäure an das Natrium bezw. Calcium gebunden.

III.

Es giebt bisher noch kein lichtempfindliches Instrument, welches geeignet wäre, das menschliche Auge beim Vergleich von Helligkeiten vollständig zu ersetzen.